

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/011029

International filing date: 16 June 2005 (16.06.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-178916
Filing date: 16 June 2004 (16.06.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 14 July 2005 (14.07.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

20.6.2005

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2004年 6月16日
Date of Application:

出願番号 特願2004-178916
Application Number:

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

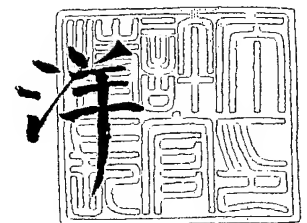
JP2004-178916

出願人 旭化成ケミカルズ株式会社
Applicant(s):

2005年 6月20日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



出証番号 出証特2005-3052885

【書類名】 特許願
【整理番号】 X1040673
【提出日】 平成16年 6月16日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08G 64/30
【発明者】
 【住所又は居所】 岡山県倉敷市潮通 3 丁目 1 3 番 1 旭化成ケミカルズ株式会社内
 【氏名】 福岡 伸典
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区有楽町 1 丁目 1 番 2 号 旭化成ケミカルズ株式会
 社内
 【氏名】 八谷 広志
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区有楽町 1 丁目 1 番 2 号 旭化成ケミカルズ株式会
 社内
 【氏名】 松崎 一彦
【特許出願人】
 【識別番号】 303046314
 【氏名又は名称】 旭化成ケミカルズ株式会社
 【代表者】 藤原 健嗣
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 228095
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとの反応によって得られる芳香族ポリカーボネートの溶融プレポリマーを、ガイドの表面に沿って流下せしめ、その流下中に該溶融プレポリマーの重合を行わせて、1時間当たり1トン以上50トン以下の芳香族ポリカーボネートを製造するためのガイド接触流下式重合器であって、該ガイド接触流下式重合器が、

(1) 溶融プレポリマー受給口、該溶融プレポリマーを多孔板を通して重合反応ゾーンのガイドに供給するための溶融プレポリマー供給ゾーン、下方に延びる複数のガイドと空間を有する重合反応ゾーン、重合反応ゾーンに設けられた真空ベント口、底部の最下部に設けられた芳香族ポリカーボネート排出口、及び該排出口に接続された芳香族ポリカーボネート排出ポンプを有するものであって、

(2) 該重合反応ゾーンのケーシングの水平面における内部断面積 A (m^2) が、下記式 (1) を満足するものであって、

$$0.7 \leq A \leq 200 \quad (1)$$

(3) 該 A (m^2) と、芳香族ポリカーボネート排出口の水平面における内部断面積 B (m^2) との比が、下記式 (2) を満足するものであって、

$$20 \leq A/B \leq 1000 \quad (2)$$

(4) 該重合反応ゾーンの底部を構成するケーシングが、上部のケーシングに対してその内部において、角度 C 度で設けられており、該角度 C 度が下記式 (3) を満足するものであって、

$$120 \leq C \leq 165 \quad (3)$$

(5) 該ガイドの長さ h (cm) が、下記式 (4) を満足するものであって、

$$150 \leq h \leq 3000 \quad (4)$$

(6) 該ガイド全体の外部総表面積 S (m^2) が下記式 (5) を満足するものである

$$2 \leq S \leq 5000 \quad (5)$$

ことを特徴とする1時間あたり1トン以上50トン以下の生産能力を有する芳香族ポリカーボネート用重合器。

【請求項 2】

重合反応ゾーンの該ケーシングが内径 D (cm)、長さ L (cm) の円筒形であって、その下部にコーン形の底部が設置されており、コーン最下部の排出口が内径 d (cm) の円筒形であって、 D 、 L 、 d が下記式 (6)、(7)、(8) および (9) を満足することを特徴とする、請求項 1 記載の重合器。

$$100 \leq D \leq 1000 \quad (6)$$

$$5 \leq D/d \leq 50 \quad (7)$$

$$0.5 \leq L/D \leq 30 \quad (8)$$

$$h - 20 \leq L \leq h + 300 \quad (9)$$

【請求項 3】

1つのガイドが外径 r (cm) の円柱状または内側に溶融プレポリマーが入らないようにしたパイプ状のものであって、 r が下記式 (10) を満足することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の重合器。

$$0.1 \leq r \leq 1 \quad (10)$$

【請求項 4】

該複数のガイドが、請求項 3 記載のガイド複数からなり、それら個々のガイドが上部から下部までにおいて横方向の支持材で結合されていることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の重合器。

【請求項 5】

該複数のガイドが、請求項 3 記載のガイド複数からなり、それら個々のガイドが横方向の支持材で固定された金網状ガイド、複数の金網状のガイドを前後に配置しそれらが横方向の支持材で固定された立体的なガイド、および複数の個々のガイドが上部から下部までに

において前後左右の横方向を支持材で固定されたジャングルジム状の立体的なガイド、のいずれかであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の重合器。

【請求項 6】

請求項 1 に記載の溶融プレポリマー受給口、溶融プレポリマー供給ゾーン、多孔板、重合反応ゾーンのケーシング、ガイド、真空ベント口、および芳香族ポリカーボネート排出口を構成する材質がステンレススチールであることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の重合器。

【請求項 7】

請求項 1～6 に記載のガイド接触流下式重合器が 2 基以上接続されたことを特徴とする、1 時間当たり 1 トン以上 50 トン以下の芳香族ポリカーボネートを製造するための重合設備。

【請求項 8】

2 基のガイド接触流下式重合器が、第 1 重合器および第 2 重合器の順に設置され、この順に重合度を上げていく重合設備において、該第 1 重合器のガイド全体の外部総表面積 S_1 (m^2) と該第 2 重合器のガイド全体の外部総表面積 S_2 (m^2) とが下記式 (11) を満足していることを特徴とする請求項 7 に記載の重合設備。

$$1 \leq S_1 / S_2 \leq 20 \quad (11)$$

【書類名】明細書

【発明の名称】芳香族ポリカーボネートを工業的に製造するための重合器および重合設備

【技術分野】

【0001】

本発明は、芳香族ポリカーボネートを工業的に製造製造するための重合器および重合設備に関する。さらに詳しくは、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとの反応によって得られる芳香族ポリカーボネートの溶融プレポリマーを、ガイドの表面に沿って流下せしめ、その流下中に該溶融プレポリマーの重合を行わせて、芳香族ポリカーボネートを製造するためのガイド接触流下式重合器およびそれらが複数基からなる重合設備に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、芳香族ポリカーボネートは、耐熱性、耐衝撃性、透明性などに優れたエンジニアリングプラスチックとして、多くの分野において幅広く用いられている。この芳香族ポリカーボネートの製造方法については、従来種々の研究が行われ、その中で、芳香族ジヒドロキシ化合物、例えば 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下、ビスフェノール A という)とホスゲンとの界面重縮合法が工業化されている。しかしながら、この界面重縮合法においては、有毒なホスゲンを用いなければならないこと、健康や環境に問題ありとされている塩化メチレンを重合溶媒としてポリカーボネートあたり 10 倍以上もの大量使用しなければならないこと、副生する塩化水素や塩化ナトリウム及び、塩化メチレンなどの含塩素化合物により装置が腐食すること、ポリマー物性に悪影響を及ぼす塩化ナトリウム、塩化メチレンなどの塩素系残留不純物の分離が困難なこと、塩化メチレンや未反応ビスフェノール A などを含む大量のプロセス廃水の処理が必要なこと等、多くの課題がある。

【0003】

一方、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとから、芳香族ポリカーボネートを製造する方法としては、例えば、ビスフェノール A とジフェニルカーボネートを溶融状態でエステル交換し、副生するフェノールを抜き出しながら重合する溶融法が以前から知られている。この反応は平衡反応であってしかもその平衡定数が小さいので、フェノールを溶融物の表面から効率的に抜き出さない限り重合が進行しない。溶融法は、界面重縮合法と異なり、溶媒を使用しないなどの利点がある一方、重合がある程度進行するとポリマーの粘度が急上昇し、副生するフェノールなどを効率よく系外に抜き出す事が困難になり、実質的に重合度を上げることができなくなるという芳香族ポリカーボネートそのものに基づく本質的な問題があった。すなわち、芳香族ポリカーボネートの場合、ポリアミドやポリエステルなど他の縮合系ポリマーの溶融重縮合の場合と異なり、低分子量状態、例えば重合度(n)が 15-20 程度であっても、その溶融粘度が極端に高くなり、通常の攪拌では表面更新が非常に困難になり、ポリマー表面からのフェノールの抽出しが実質的に起こらなくなり、製品として必要な重合度(n=30-50 程度)のポリマーを製造することができない。このことは、当業界ではよく知られていることである。

【0004】

従来、芳香族ポリカーボネートを溶融法で製造するための重合器としては、種々の重合器が知られている。攪拌機を備えた堅型の攪拌槽型重合器を用いる方法は一般に広く知られている。しかしながら、堅型の攪拌槽型重合器は小スケールでは容積効率が高く、シンプルであるという利点を有し、効率的に重合を進められるが、工業的規模では、上述したように重合の進行と共に副生するフェノールを効率的に系外に抜き出す事が困難となり重合速度が極めて低くなるという問題を有している。さらに、大スケールの堅型の攪拌槽型重合器は、通常、蒸発面積に対する液容量の比率が小スケールの場合に比べて大きくなり、いわゆる液深が大きな状態となる。このため、重合度を高めるために真空度を高めていても、攪拌槽の下部は液深があるために、上部の空間部よりも液深に相当する高い圧力で重合される事になり、フェノール等は効率的に抜き出すことが困難になってしまう。従

って、大スケールの堅型の攪拌槽型重合器は、プレポリマーを製造する場合のみにしか使用することができない。必要な重合度を達成するためには、このプレポリマーからさらに重縮合反応を進行させるための重合器が必須である。

【0005】

この問題を解決しようと、高粘度状態のポリマーからフェノール等を効率的に抜き出すための種々の工夫がなされている。これらの工夫の大部分は、機械的攪拌の改良に関するものであり、例えば、ベント部を有するスクリュウ型重合器を用いる方法（特許文献1参照。）、嚙合型2軸押出機を用いる方法（特許文献2参照。）、また、薄膜蒸発型反応器、例えばスクリュウ蒸発器や遠心薄膜蒸発器等を用いる方法（特許文献3参照。）が記載されており、さらに、遠心薄膜型蒸発装置と横型2軸攪拌式重合器を組み合わせる方法（特許文献4参照。）が具体的に開示されている。これらの方法は、いずれも機械的攪拌を行うことを技術の根幹としているため、自ずと限界があり、この問題を解決するには至っていない。すなわち超高熔融粘度に対応できる機械的攪拌そのものに限界があるため、芳香族ポリカーボネートの超高熔融粘度にかかわる種々の問題を解決することができないままである。これらの方法では、温度を上げその熔融粘度を少しでも下げることで解決していこうとしている。すなわち、300℃近くの高温、高真空下で熔融プレポリマーを機械的攪拌で表面更新を図りながら重合を行うのがこれらの方法であるが、この温度でもなおその熔融粘度が非常に高いため、その表面更新の程度を高くすることができない。

【0006】

従ってこれらの方法では製造できるポリカーボネートの重合度に制限があり、高分子量グレードの製品を製造することは困難である。さらに、これらの方法では300℃近く的高温で反応させるため、得られるポリマーの着色や物性低下が起り易いことに加え、攪拌装置の真空シール部からの空気や異物の漏れこみなどによるポリマーの着色や物性低下も起り易いことなど、高品質のポリカーボネートを長期間安定的に製造するためには、なお多くの解決すべき多くの課題がある。

さらに、これらの機械的攪拌方式の重合器は、高温・高真空下の超高粘度の芳香族ポリカーボネートおよびそのプレポリマーを攪拌しなければならないことから、工業的規模の生産量を確保できる設備は非常に高価なものになるし、強力なモーターと多量の電気エネルギーも必要である。

【0007】

本発明者らは、機械的攪拌を行わないで、熔融プレポリマーをワイヤーなどのガイドに沿わせて自重で落下させながら重合させるガイド接触流下式重合器を用いる方法を開発することによってこれらの課題を完全に解決できることを見出し、先に出願した。（例えば、特許文献5-12参照。）

しかしながら、これらの方法には、芳香族ポリカーボネートを1時間あたり1トン以上50トン以下生産できる工業的規模の装置に関する具体的な開示や示唆をするまでには到っておらず、特にこの生産量で例えば5,000時間もの長期間、高品質を保持しつつ、安定的に製造できる装置の規模や仕様の開示や示唆がなされるまでには到っていなかった。

【0008】

【特許文献1】特公昭50-19600号公報（英国特許第1007302号に対応）

【特許文献2】特公昭52-36159号公報

【特許文献3】特公昭53-5718号公報（米国特許第3,888,826号に対応）

【特許文献4】特開平02-153923号公報

【特許文献5】特開平08-225641号公報

【特許文献6】特開平08-225643号公報

【特許文献7】特開平08-325373号公報

【特許文献8】国際公開第97/22650号

【特許文献 9】特開平 10-81741 号公報

【特許文献 10】特開平 10-298279 号公報

【特許文献 11】国際公開第 99/36457 号

【特許文献 12】国際公開第 99/64492 号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

発明が解決しようとする課題は、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとから得られる芳香族ポリカーボネートの溶融プレポリマーから、着色がなく機械的物性に優れた高品質・高性能の芳香族ポリカーボネートを、1時間あたり1トン以上50トン以下の工業的規模で、長期間安定的に製造できる具体的な重合器および重合設備を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、先に提案した溶融プレポリマーをワイヤーなどのガイドに沿わせて落下させながら重合させるガイド接触流下式重合器を用いる種々の方法を基に、さらに検討を重ねた結果、本発明に到達した。すなわち、本発明は、特定の構造を有するガイド接触流下式重合器、および複数のそれらの重合器からなる重合設備である。この重合器および重合設備は、驚くべきことに、着色がなく機械的物性に優れた高品質・高性能の芳香族ポリカーボネートを、1時間あたり1トン以上50トン以下の生産量でしかも、数1,000時間以上、たとえば5,000時間もの長期間、分子量のバラツキなどなく安定的に製造できる。

【0011】

上記の課題を達成する重合器は特許請求の範囲に記載の通りであるが、より分かりやすくするために、本発明のガイド接触流下式重合器の概略図（図-1、2）を用いて説明する。すなわち、本発明は、

1. 芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとの反応によって得られる芳香族ポリカーボネートの溶融プレポリマーを、ガイドの表面に沿って流下せしめ、その流下中に該溶融プレポリマーの重合を行わせて、1時間当たり1トン以上50トン以下の芳香族ポリカーボネートを製造するためのガイド接触流下式重合器であって、該ガイド接触流下式重合器が、

(1) 溶融プレポリマー受給口、該溶融プレポリマーを多孔板を通して重合反応ゾーンのガイドに供給するための溶融プレポリマー供給ゾーン、下方に延びる複数のガイドと空間を有する重合反応ゾーン、重合反応ゾーンに設けられた真空ベント口、底部の最下部に設けられた芳香族ポリカーボネート排出口、及び該排出口に接続された芳香族ポリカーボネート排出ポンプを有するものであって、

(2) 該重合反応ゾーンのケーシングの水平面における内部断面積 $A \text{ (m}^2\text{)}$ が、下記式 (1) を満足するものであって、

$$0.7 \leq A \leq 200 \quad (1)$$

(3) 該 $A \text{ (m}^2\text{)}$ と、芳香族ポリカーボネート排出口の水平面における内部断面積 $B \text{ (m}^2\text{)}$ との比が、下記式 (2) を満足するものであって、

$$20 \leq A/B \leq 1000 \quad (2)$$

(4) 該重合反応ゾーンの底部を構成するケーシングが、上部のケーシングに対してその内部において、角度 C 度で設けられており、該角度 C 度が下記式 (3) を満足するものであって、

$$120 \leq C \leq 165 \quad (3)$$

(5) 該ガイドの長さ $h \text{ (cm)}$ が、下記式 (4) を満足するものであって、

$$150 \leq h \leq 3000 \quad (4)$$

(6) 該ガイド全体の外部総表面積 $S \text{ (m}^2\text{)}$ が下記式 (5) を満足するものである

$$2 \leq S \leq 5000 \quad (5)$$

ことを特徴とする 1 時間あたり 1 トン以上 50 トン以下の生産能力を有する芳香族ポリカーボネート用重合器、

【0012】

2. 重合反応ゾーンのケーシングが内径 D (cm)、長さ L (cm) の円筒形であって、その下部にコーン形の底部が設置されており、コーン最下部の排出口が内径 d (cm) の円筒形であって、 D 、 L 、 d が下記式 (6)、(7)、(8) および (9) を満足することを特徴とする、前項 1 記載の重合器、

$$100 \leq D \leq 1000 \quad (6)$$

$$5 \leq D/d \leq 50 \quad (7)$$

$$0.5 \leq L/D \leq 30 \quad (8)$$

$$h - 20 \leq L \leq h + 300 \quad (9)$$

3. 1 つのガイドが外径 r (cm) の円柱状または内側に溶融プレポリマーが入らないようにしたパイプ状のものであって、 r が下記式 (10) を満足することを特徴とする前項 1 または 2 に記載の重合器、

$$0.1 \leq r \leq 1 \quad (10)$$

【0013】

4. 該複数のガイドが、請求項 3 記載のガイド複数からなり、それら個々のガイドが上部から下部までにおいて横方向の支持材で結合されていることを特徴とする前項 1 または 2 に記載の重合器、

5. 該複数のガイドが、請求項 3 記載のガイド複数からなり、それら個々のガイドが横方向の支持材で固定された金網状ガイド、複数の金網状のガイドを前後に配置しそれらが横方向の支持材で固定された立体的なガイド、および複数の個々のガイドが上部から下部までにおいて前後左右の横方向を支持材で固定されたジャングルジム状の立体的なガイド、のいずれかであることを特徴とする前項 1 または 2 に記載の重合器、

6. 前項 1 記載の溶融プレポリマー受給口、溶融プレポリマー供給ゾーン、多孔板、重合反応ゾーンのケーシング、ガイド、真空ベント口、および芳香族ポリカーボネート排出口を構成する材質がステンレススチールであることを特徴とする前項 1～5 のいずれかに記載の重合器、

【0014】

7. 前項 1～6 記載のガイド接触流下式重合機が二基以上接続されたことを特徴とする、1 時間あたり 1 トン以上 50 トン以下の芳香族ポリカーボネートを製造するための重合設備、

8. 2 基のガイド接触流下式重合器が、第 1 重合器および第 2 重合器の順に設置され、この順に重合度を上げていく重合設備において、該第 1 重合器のガイド全体の外部総表面積 S_1 (m²) と該第 2 重合器のガイド全体の外部総表面積 S_2 (m²) とが下記式 (11) を満足していることを特徴とする前項 7 記載の重合設備、

$$1 \leq S_1/S_2 \leq 20 \quad (11)$$

を、提供することにある。

【発明の効果】

【0015】

本発明の重合器、または重合設備は、ホスゲン法による芳香族ポリカーボネートの製造プロセスに存在する種々の問題点（例えば、毒性の高いホスゲンを大量に使うこと、大量の塩化メチレンなどを溶媒として大量に使うこと、副生する塩化水素や塩化ナトリウムおよび、塩化メチレンなどの含塩素化合物により装置が腐食すること、ポリマー物性に悪影響を及ぼす塩化ナトリウムなどの不純物や残留塩化メチレンの分離が困難、等）を解決するだけでなく、これまでの溶融エステル交換法プロセスに存在している課題（例えば、重合の進行と共にポリマーの粘度が上昇し、副生するフェノールなどを効率よく系外に抜き出す事が困難になり、重合度を上げにくくなるという本質的な問題を解決し、着色がなく機械的物性に優れた高品質の芳香族ポリカーボネートを、高い重合速度で、1 時間当り 1 トン以上 50 トン以下の工業的規模で製造することができるものであり、しかも分子量の

バラツキが少なく、長期間安定的に製造することができるのである。従って、本発明は芳香族ポリカーボネートの工業的製造設備として極めて優れた効果のある重合器、または重合設備である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下、本件発明を具体的に説明する。

ガイド接触流下式重合方式においても、高品質・高性能の芳香族ポリカーボネートを1時間あたり1トン以上50トン以下の工業的規模の生産量で長期間安定的に製造可能にするためには、種々の条件を満足させる重合器、および重合設備とすることが必要であり、本発明は重合器、および重合設備を構成するこれらの条件を見出したものである。(なお、本発明においては、分子量のバラツキがないとは、数平均分子量で200以下のバラツキの場合を意味している。) より具体的には、重合器においては、概念図(図-1)に示されるような、重合反応ゾーン5のケーシング10の水平面(a-a'面)における内部断面積A(m²)が、下記式(1)を満足するものであることが必要である。

【0017】

$$0.7 \leq A \leq 200 \quad (1)$$

Aが0.7m²よりも小さいと、目的とする生産量を達成できないし、設備費を低下させつつこの生産量を達成するためには、Aは200m²よりも小さくすることが必要である。

さらに、該A(m²)と、芳香族ポリカーボネート排出口7の水平面における内部断面積B(m²)との比が、下記式(2)を満足することも必要である。

$$20 \leq A/B \leq 1000 \quad (2)$$

製造された芳香族ポリカーボネートまたは重合度の高められた芳香族ポリカーボネートプレポリマーの品質を低下させることなく溶融粘度の高いこれらの溶融物を排出するためには、A/Bは式(2)を満足していなければならない。

【0018】

さらに、該重合反応ゾーンの底部を構成するケーシングが、上部のケーシングに対してその内部において、角度C度で設けられており、該角度C度が下記式(3)を満足することも必要である。

$$120 \leq C \leq 165 \quad (3)$$

設備費を低下させるためには、Cはできるだけ90度に近い方がいいのであるが、ガイドの下端から落下してくる芳香族ポリカーボネートまたは重合度の高められた芳香族ポリカーボネートプレポリマーの品質を低下させることなく溶融粘度の高いこれらの溶融物を排出口7に移動させるためには、Cは式(3)を満足していなければならない。

【0019】

さらに、該ガイドの長さh(cm)が、下記式(4)を満足することも必要である。

$$150 \leq h \leq 3000 \quad (4)$$

hが150cmより短い場合、溶融プレポリマーの重合度を高めることはできるが、その程度が十分ではなく、また、重合度のバラツキが数平均分子量で約200以上大きくなり、好ましくない。hが3000cmより長い場合、ガイドの上部と下部での溶融プレポリマーの溶融粘度の違いが大きくなりすぎるため、重合度のバラツキが数平均分子量で約300以上(場合によっては、約500以上)大きくなり、得られる芳香族ポリカーボネートの物性にバラツキがあるので好ましくない。なお、本発明において重合度のバラツキが大きいとは、例えば数平均分子量で表して、約200以上の差があるバラツキの場合を意味している。

さらに、該ガイドの総表面積S(m²)が下記式(5)を満足する必要がある。

$$2 \leq S \leq 5000 \quad (5)$$

Sが2m²よりも小さいと、目的とする生産量を達成できないし、設備費を低下させつつこの生産量を達成し、且つ物性にバラツキをなくすためには、Sは5000m²よりも小さくすることが必要である。

【0020】

式(1)、(2)、(3)、(4)および(5)を同時に満足するガイド接触流下式重合器は、驚くべきことに、着色がなく機械的物性に優れた高品質・高性能の芳香族ポリカーボネートを、1時間あたり1トン以上50トン以下の生産量でしかも、数1,000時間以上、たとえば5,000時間以上の長期間、分子量のバラツキなどなく安定的に製造することができることを見出された。これらの条件を同時に満足していない場合には、目的とする生産量が得られない、分子量のバラツキが数平均分子量で表して約200以上の差があるバラツキがでる、安定製造が1,000時間もできない、着色がしやすくなるなどの不都合が起こる。また、1時間あたり50トンよりも多く製造しようとするれば、必要な分子量のポリカーボネートが得られない、分子量のバラツキが数平均分子量で表して約300以上の差があるバラツキがでる、などの不都合が起こる。

【0021】

本発明の重合器が、このような優れた効果を有する工業的規模での芳香族ポリカーボネートの製造を可能とする理由は明らかではないが、上述の種々の理由に加えて、それらの条件が組み合わさった時にもたらされる複合効果が現れたためであると推定される。例えば式(4)および(5)を満足する高表面積のガイドは、比較的低温度で供給される大量の溶融プレポリマーの効率的な内部攪拌と表面更新に有効であって、目的とする分子量を有する大量の高品質の芳香族ポリカーボネートを製造するのに役立つとともに、ガイドから落下してくる大量の高品質の生成芳香族ポリカーボネートが排出口から排出されるまでの時間を短縮でき熟履歴を減らせるためと推定される。

なお、このような工業的規模での重合器の性能は、大規模な製造設備を用いる長時間運転によって初めて確立できるものであるが、その際の製造設備費は考慮すべき重要な因子であることは、論を待たない。本発明の重合器の別な効果は、式(1)、(2)、(3)、(4)および(5)を満足するガイド接触流下式重合器を用いる製造設備は、従来の機械的攪拌方式の重合器を用いる製造設備に比べて、その設備費を低くすることができることにある。

【0022】

本発明のガイド接触流下式重合器における寸法・角度等に要求される範囲は、上記のとおりであるが、さらに好ましい範囲は次のとおりである。重合反応ゾーンのケーシングの水平面における内部断面積 A (m^2) のより好ましい範囲は、 $0.8 \leq A \leq 180$ であり、さらに好ましくは、 $1 \leq A \leq 150$ である。また、該 A (m^2) と、芳香族ポリカーボネート排出口の水平面における内部断面積 B (m^2) との比のより好ましい範囲は、 $25 \leq A/B \leq 900$ であり、さらに好ましくは、 $30 \leq A/B \leq 800$ である。また、重合反応ゾーンの底部を構成するケーシングが、上部のケーシングに対してその内部においてなす角度 C 度のより好ましい範囲は、 $125 \leq C \leq 160$ であり、さらに好ましくは、 $135 \leq C \leq 165$ である。なお、複数のガイド接触流下式重合器を用いて順に重合度を上げていく場合には、それぞれに対応する角度を、 $C1$ 、 $C2$ 、 $C3$ 、... とすれば、 $C1 \leq C2 \leq C3 \leq \dots$ とすることが好ましい。

【0023】

また、ガイドの必要な長さ h (cm) は、原料プレポリマーの重合度、重合温度、圧力、その重合器で製造すべき芳香族ポリカーボネートまたはプレポリマーの重合度、生産量等の要因の違いによって異なるが、より好ましい範囲は、 $200 \leq h \leq 2800$ であり、さらに好ましくは、 $250 \leq h \leq 2500$ である。また、必要なガイド全体の外部総表面積 S (m^2) も、上記と同様の要因の違いによって異なるが、そのより好ましい範囲は、 $4 \leq S \leq 4500$ であり、さらに好ましくは、 $9 \leq S \leq 4000$ である。本発明で言うガイド全体の外部総表面積とは、溶融プレポリマーが接触して流下するガイドの表面積全体を意味しており、例えばパイプなどのガイドの場合、外側の表面積を意味しており、溶融プレポリマーを流下させないパイプ内側の面の表面積は含めない。

【0024】

本発明の重合器において、重合反応ゾーンのケーシングの水平面における内部断面の形状は多角形、楕円形、円形等、どのような形状であってもよい。重合反応ゾーンは、通常減圧下で操作されるため、それに耐えるものであればどのようなものでもよいが、好ましくは円形または、それに近い形状である。従って、本発明の重合器の重合反応ゾーンのケーシングは、円筒形であることが好ましい。

この場合、円筒形のケーシングの下部にコーン形の底部が設置され、その最下部に円筒形の芳香族ポリカーボネート排出口が設けられることが好ましい。

本発明のガイド接触流下式重合器において、重合反応ゾーンのケーシングが、前記の円筒形及びコーン部からなっており、芳香族ポリカーボネート排出口が円筒形である場合、該ケーシングの円筒形部の内径を D (cm)、長さを L (cm) とし、該排出口の内径を d (cm) とした時、 D 、 L 、 d が下記式 (6)、(7)、(8) および (9) を満足していることが好ましい。

$$100 \leq D \leq 1000 \quad (6)$$

$$5 \leq D/d \leq 50 \quad (7)$$

$$0.5 \leq L/D \leq 30 \quad (8)$$

$$h - 20 \leq L \leq h + 300 \quad (9)$$

【0025】

本発明の重合器において、 D (cm) のより好ましい範囲は、 $150 \leq D \leq 900$ であり、さらに好ましくは、 $200 \leq D \leq 800$ である。また、また、 D/d のより好ましい範囲は、 $6 \leq D/d \leq 45$ であり、さらに好ましくは、 $7 \leq D/d \leq 40$ である。また、 L/D のより好ましい範囲は、 $0.6 \leq L/D \leq 25$ であり、さらに好ましくは、 $0.7 \leq L/D \leq 20$ である。また、 L (cm) のより好ましい範囲は、 $h - 10 \leq L \leq h + 250$ であり、さらに好ましくは、 $h \leq L \leq h + 200$ である。なお、 D 、 d 、 L 、 h がこれらの関係を同時に満足しない場合は、本発明の課題を達成することが困難になる。

【0026】

本発明の重合器が、速い重合速度で、着色が無く機械的物性に優れた高品質・高性能の芳香族ポリカーボネートを、工業的規模で長期間分子量のバラツキがなく安定的に製造できる正確な理由は明らかではないが、以下のことが考えられる。すなわち、本発明のガイド接触流下式重合器においては、原料の溶融プレポリマーは受給口1から、供給ゾーン3および多孔板2を経由して、ガイド4に導かれ、ガイドに沿って流下しながら重合度が上昇していく。この場合、溶融プレポリマーはガイドに沿って流下しながら効果的な内部攪拌と表面更新が行われ、フェノール等の抽出しが効果的に行われるため、速い速度で重合が進行する。重合の進行とともにその溶融粘度が高くなっていくために、ガイドに対する粘着力が増大し、ガイドに粘着する溶融物の量はガイドの下部に行くに従って増えてくる。このことは、溶融プレポリマーのガイド上での滞留時間、すなわち重合反応時間が増えることを意味している。しかも、ガイドに支えられながら自重で流下している溶融プレポリマーは、重量当たりの表面積が非常に広く、その表面更新が効率的に行われているので、これまでの機械的攪拌式重合器ではどうしても不可能であった重合後半の高分子量化が容易に達成できるのである。これが本発明の重合器の持つ、優れた特徴の1つである。

【0027】

重合の後半では、ガイドに粘着する溶融物の量が増えてくるが、その溶融粘度に見合った粘着保持力しかないので、複数のガイドの同じ高さにおいては、ほぼ同じ溶融粘度をもつほぼ同じ量の溶融物が、それぞれのガイドに支えられていることになる。一方ガイドには上部から溶融物が連続的に供給されているので、ほぼ同じ溶融粘度をもつ重合度の高められた溶融物が、ガイドの下端からケーシングの底部に連続的に落下して行くことになる。すなわちケーシングの底部では、ガイドを流下しながら生成したほぼ同じ重合度の芳香族ポリカーボネートが溜まっていくことになり、分子量のバラツキのない芳香族ポリカー

ボネートが連続的に製造できることになる。このことは本発明の重合器の持つ他の優れた特徴の1つである。ケーシングの底部に溜まった芳香族ポリカーボネートは、排出口7を経て、排出ポンプ8によって連続的に抜き出され、通常は押出し機を経て連続的にペレット化される。

【0028】

本発明のガイド接触流下式重合器を構成する多孔板は、通常、平板、波板、中心部が厚くなった板などから選ばれ、多孔板の形状については、通常、円状、長円状、三角形状、多角形状などの形状から選ばれる。多孔板の孔は、通常、円状、長円状、三角形状、スリット状、多角形状、星形状などの形状から選ばれる。孔の断面積は、通常、 $0.01 \sim 100 \text{ cm}^2$ であり、好ましくは $0.05 \sim 10 \text{ cm}^2$ であり、特に好ましくは $0.1 \sim 5 \text{ cm}^2$ の範囲である。孔と孔との間隔は、孔の中心と中心の距離で通常、 $1 \sim 500 \text{ mm}$ であり、好ましくは $25 \sim 100 \text{ mm}$ である。多孔板の孔は、多孔板を貫通させた孔であっても、多孔板に管を取り付けた場合でもよい。また、テーパ状になっていてもよい。

【0029】

また、本発明のガイド接触流下式重合器を構成するガイドとは、水平方向断面の外周の平均長さに対して該断面と垂直方向の長さの比率が非常に大きい材料を表すものである。該比率は、通常、 $10 \sim 1,000,000$ の範囲であり、好ましくは $50 \sim 100,000$ の範囲である。水平方向の断面の形状は、通常、円状、長円状、三角形状、四角形状、多角形状、星形状などの形状から選ばれる。該断面の形状は長さ方向に同一でもよいし異なってもよい。また、ガイドは中空状のものでよい。

ガイドは、針金状のものや細い棒状のものや内側に熔融プレポリマーが入らないようにした細いパイプ状のもの等の単一なものでもよいが、握り合わせる等の方法によって複数組み合わせたものでもよい。また、網状のものや、パンチングプレート状のものであってもよい。ガイドの表面は平滑であっても凹凸があるものであってもよく、部分的に突起等を有するものでもよい。好ましいガイドは、針金状や細い棒状等の円柱状のもの、前記の細いパイプ状のもの網状のもの、パンチングプレート状のものである。

【0030】

工業的規模（生産量、長期安定製造等）での高品質の芳香族ポリカーボネートの製造を可能とする本発明のガイド接触流下式重合器において、特に好ましいのは、複数の針金状または細い棒状または前記の細いパイプ状のガイドの上部から下部までにおいて横方向の支持材を用いて上下の適当な間隔で各々のガイド間を結合したタイプのガイドである。例えば、複数の針金状または細い棒状または前記の細いパイプ状のガイドの上部から下部までにおいて横方向の支持材を用いて上下の適当な間隔、たとえば $1 \text{ cm} \sim 200 \text{ cm}$ の間隔で固定した金網状ガイド、複数の金網状のガイドを前後に配置しそれらを横方向の支持材を用いて上下の適当な間隔、たとえば $1 \text{ cm} \sim 200 \text{ cm}$ の間隔で結合させた立体的なガイド、または複数の針金状または細い棒状または前記の細いパイプ状のガイドの前後左右を横方向の支持材を用いて上下の適当な間隔、たとえば $1 \text{ cm} \sim 200 \text{ cm}$ の間隔で固定したジャングルジム状の立体的なガイドである。横方向の支持材は各ガイド間の間隔をほぼ同じに保つために役立つだけでなく、全体として平面状や曲面状になるガイド、あるいは立体的になるガイドの強度の強化に役立っている。これらの支持材はガイドと同じ素材であってもよいし、異なるものであってもよい。

【0031】

本発明において、1つのガイドが外径 $r \text{ (cm)}$ の円柱状または内側に熔融プレポリマーが入らないようにしたパイプ状のものである場合、 r が下記式(10)を満足していることが好ましい。

$$0.1 \leq r \leq 1 \quad (10)$$

本発明におけるガイドは、熔融プレポリマーを流下させながら、重合反応を進めるものであるが、熔融プレポリマーをある時間保持する機能も有している。この保持時間は、重合反応時間に関連するものであり、重合の進行とともにその熔融粘度が上昇していくために、その保持時間および保持量は増加していくことは前記のとおりである。ガイドが溶融

プレポリマーを保持する量は、同じ熔融粘度であってもガイドの外部表面積、即ち、円柱状またはパイプ状の場合、その外径によって異なってくる。

【0032】

また、本発明の重合器に設置されたガイドは、ガイド自身の重量に加え、保持している熔融プレポリマーの重量をも支えるだけの強度が必要である。このような意味において、ガイドの太さは重要であり、円柱状またはパイプ状の場合、式(10)を満足していることが好ましい。 r が0.1より小さいと、強度的な面で長時間の安定運転ができにくくなるし、 r が1よりも大きいと、ガイド自身が非常に重くなり、たとえばそれらを重合器に保持するために多孔板の厚みを非常に厚くしなければならないなどの不都合があるだけでなく、熔融プレポリマーを保持する量が多くなりすぎる部分が増え、分子量のバラツキが大きくなるなどの不都合が起こってくる。このような意味で、より好ましい r の範囲は、 $0.15 \leq r \leq 0.8$ であり、さらに好ましいのは、 $0.2 \leq r \leq 0.6$ である。

【0033】

このようなガイドの好ましい材質は、ステンレススチール、カーボンスチール、ハステロイ、ニッケル、チタン、クロム、アルミニウム及びその他の合金等の金属や、耐熱性の高いポリマー材料等の中から選ばれる。特に好ましいのはステンレススチールである。また、ガイドの表面は、メッキ、ライニング、不動態処理、酸洗浄、フェノール洗浄等必要に応じて種々の処理がなされてもよい。

ガイドと多孔板との位置関係及びガイドと多孔板の孔との位置関係については、ガイド接触流下が可能である限り特に限定されない。ガイドと多孔板は互いに接触していてもよいし、接触していなくてもよい。ガイドを多孔板の孔に対応させて設置するのが好ましいがこれに限定されない。なぜならば、多孔板から落下する熔融プレポリマーが適当な位置でガイドに接触するように設計されていてもいいからである。ガイドを多孔板の孔に対応させて設置するのが好ましい具体例としては、(1)ガイドの上端を重合器の上部内壁面などに固定して、ガイドが多孔板の孔の中心部付近を貫通した状態でガイドを設けるやり方や、(2)ガイドの上端を多孔板の孔の上端の周縁部に固定して、ガイドが多孔板の孔を貫通した状態でガイドを設けるやり方や、(3)ガイドの上端を多孔板の下側面に固定するやり方、などが挙げられる。

【0034】

この多孔板を通じて熔融プレポリマーをガイドに沿わせて流下させる方法としては、液ヘッドまたは自重で流下させる方法、またはポンプなどを使って加圧にすることにより、多孔板から熔融プレポリマーを押し出す等の方法が挙げられる。好ましいのは、供給ポンプを用いて加圧下、所定量の原料熔融プレポリマーを重合器の供給ゾーンに供給し、多孔板を経てガイドに導かれた熔融プレポリマーが自重でガイドに沿って流下していく方式である。

本発明のガイド接触流下式重合器を用いて、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとから得られる熔融プレポリマーを重合させて芳香族ポリカーボネートを製造する場合の、反応の温度は、通常80～350℃の範囲で実施される。本発明の重合器は機械的攪拌がないので、攪拌機のシール部もないので空気等の漏れこみが非常に少ないため、反応温度を従来の機械的攪拌式重合器の場合より高くすることも可能であるが、300℃を越える高温にする必要もない。本発明の重合器では内部攪拌を伴う効率的な表面更新が行われているので、比較的低温で重合反応を進行させることができる。したがって、好ましい反応温度は、100～290℃であり、さらに好ましいのは、150～270℃である。従来の機械的攪拌式重合器の場合よりも低温で十分に重合を進めることができるのが、本発明の重合器の特徴であり、このことも、着色や物性低下のない高品質の芳香族ポリカーボネートを製造することができるひとつの原因となっている。

【0035】

本発明ガイド接触流下式重合器を用いて、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとから得られる熔融プレポリマーを重合させて芳香族ポリカーボネートを製造す

る場合、重合反応の進行にともなう、芳香族モノヒドロキシ化合物が生成してくるが、これを反応系外へ除去する事によって反応速度が高められる。従って、窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素や低級炭化水素ガスなど反応に悪影響を及ぼさない不活性なガスを重合器に導入して、生成してくる芳香族モノヒドロキシ化合物をこれらのガスに同伴させて除去する方法や、減圧下に反応を行う方法などが好ましく用いられる。あるいはこれらを併用した方法も好ましく用いられるが、これらの場合も重合器に大量の不活性ガスを導入する必要はなく、内部を不活性ガス雰囲気に保持する程度でもよい。

【0036】

本発明のガイド接触流下式重合器を用いて、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとから得られる溶融プレポリマーを重合させて芳香族ポリカーボネートを製造する場合の反応圧力は、製造する芳香族ポリカーボネートの種類や分子量、重合温度等によっても異なるが、例えばビスフェノールAとジフェニールカーボネートからの溶融プレポリマーから芳香族ポリカーボネートを製造する場合、数平均分子量が5,000以下の範囲では、400～3,000 Pa範囲が好ましく、数平均分子量が5,000～10,000の場合は、50～500 Paの範囲が好ましい。数平均分子量が10,000以上の場合は、300 Pa以下が好ましく、特に20～250 Paの範囲が好ましく用いられる。

【0037】

本発明のガイド接触流下式重合器を用いて、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとから得られる溶融プレポリマーを重合させて芳香族ポリカーボネートを製造する場合、ガイド接触流下式重合器1基だけで、目的とする重合度を有する芳香族ポリカーボネートを製造することも可能であるが、原料とする溶融プレポリマーの重合度や芳香族ポリカーボネートの生産量などに応じて、2基以上の複数のガイド接触流下式重合器を連結して、順に重合度をあげていく方式も好ましい。この場合、それぞれの重合器において、製造すべきプレポリマーまたは芳香族ポリカーボネートの重合度に適したガイドや反応条件を別々に採用することができるので、好ましい方式である。例えば、ガイド接触流下式第1重合器、ガイド接触流下式第2重合器、ガイド接触流下式第3重合器、ガイド接触流下式第4重合器・・・を用い、この順に重合度を上げていく方式の場合、それぞれの重合器がもつガイド全体の外部総表面積を S_1 、 S_2 、 S_3 、 S_4 ・・・とすれば、 $S_1 \geq S_2 \geq S_3 \geq S_4 \geq \dots$ とすることができる。また、重合温度も、それぞれの重合器において同じ温度でもよいし、順に上げていくことも可能である。重合圧力も、それぞれの重合器で、順に下げていくことも可能である。

【0038】

このような意味において、例えば、ガイド接触流下式第1重合器、ガイド接触流下式第2重合器の2基の重合器を用いてこの順に重合度を上げていく場合、該第1重合器のガイド全体の外部総表面積 S_1 (m^2)と該第2重合器のガイド全体の外部総表面積 S_2 (m^2)とが下記式(11)を満足するようなガイドを用いることが好ましい。

$$1 \leq S_1/S_2 \leq 20 \quad (11)$$

S_1/S_2 が1よりも小さいと、分子量のバラツキが大きくなり長期間安定製造が困難になる、所定の生産量が得にくい、などの不都合が起こり、 S_1/S_2 が20よりも大きいと、第2重合器でのガイドを流下する溶融プレポリマーの流量が多くなり、その結果、溶融プレポリマーの滞留時間が少なくなり必要とする分子量の芳香族ポリカーボネートが得られにくくなる、などの不都合が生じてくる。このような意味でさらに好ましい範囲は、 $1.5 \leq S_1/S_2 \leq 15$ である。

【0039】

本発明の重合器または重合設備においては、1時間当たり1トン以上50トン以下の芳香族ポリカーボネートが製造されるのであるが、重合反応によって副生した芳香族ヒドロキシ化合物は系外に排出されるので、1時間当たり1トンよりも多量の原料の溶融プレポリマーが、重合器または重合設備に供給される必要がある。従って、供給される溶融プレポリマーの量は、その重合度および製造すべき芳香族ポリカーボネートの重合度によって変化

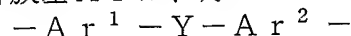
するが、通常、芳香族ポリカーボネートの生産量 1 トン/h r 当り、10～500 kg/h r 多い、1.01～1.5 トン/h r の範囲である。

本発明の重合器または重合設備を用いて芳香族ポリカーボネートを製造する場合において使用される、芳香族ジヒドロキシ化合物とは、次式で示される化合物である。



(式中、Ar は 2 価の芳香族基を表す。)

2 価の芳香族基 Ar は、好ましくは例えば、次式で示されるものである。



(式中、Ar¹ 及び Ar² は、各々独立にそれぞれ炭素数 5～70 を有する 2 価の炭素環式又は複素環式芳香族基を表し、Y は炭素数 1～30 を有する 2 価のアルカン基を表す。)

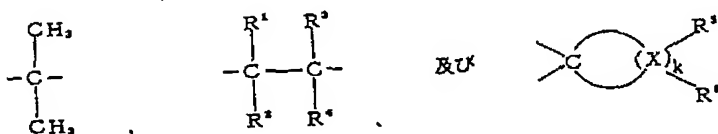
【0040】

2 価の芳香族基 Ar¹、Ar² において、1 つ以上の水素原子が、反応に悪影響を及ぼさない他の置換基、例えば、ハロゲン原子、炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 1～10 のアルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、ビニル基、シアノ基、エステル基、アミド基、ニトロ基などによって置換されたものであっても良い。複素環式芳香族基の好ましい具体例としては、1 ないし複数の環形成窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を有する芳香族基を挙げる事ができる。2 価の芳香族基 Ar¹、Ar² は、例えば、置換又は非置換のフェニレン、置換又は非置換のビフェニレン、置換または非置換のピリジレンなどの基を表す。ここでの置換基は前述のとおりである。

2 価のアルカン基 Y は、例えば、下記化 1 で示される有機基である。

【0041】

【化 1】



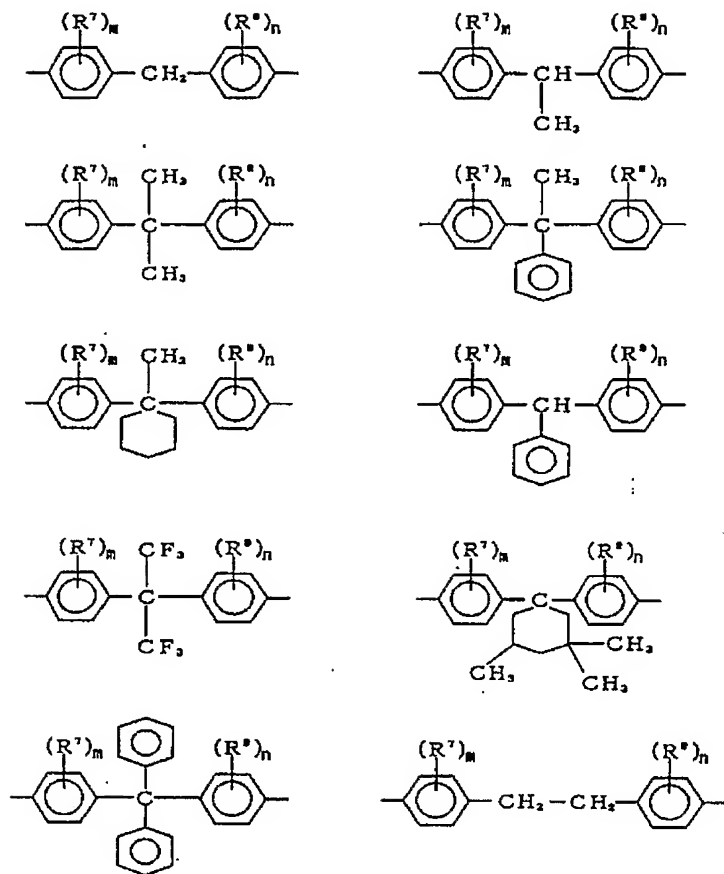
【0042】

(式中、R¹、R²、R³、R⁴ は、各々独立に水素、炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 1～10 のアルコキシ基、環構成炭素数 5～10 のシクロアルキル基、環構成炭素数 5～10 の炭素環式芳香族基、炭素数 6～10 の炭素環式アラルキル基を表す。k は 3～11 の整数を表し、R⁵ および R⁶ は、各 X について個々に選択され、お互いに独立に、水素または炭素数 1～6 のアルキル基を表し、X は炭素を表す。また、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶ において、一つ以上の水素原子が反応に悪影響を及ぼさない範囲で他の置換基、例えばハロゲン原子、炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 1～10 のアルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、ビニル基、シアノ基、エステル基、アミド基、ニトロ基等によって置換されたものであっても良い。)

このような 2 価の芳香族基 Ar としては、例えば、下記化 2 で示されるものが挙げられる。

【0043】

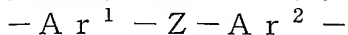
【化2】



【0044】

(式中、 R^7 、 R^8 は、各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、環構成炭素数5～10のシクロアルキル基またはフェニル基であって、 m および n は1～4の整数で、 m が2～4の場合には各 R^7 はそれぞれ同一でも異なるものであってもよいし、 n が2～4の場合には R^8 はそれぞれ同一でも異なるものであってもよい。)

さらに、2価の芳香族基 A_r は、次式で示されるものであっても良い。

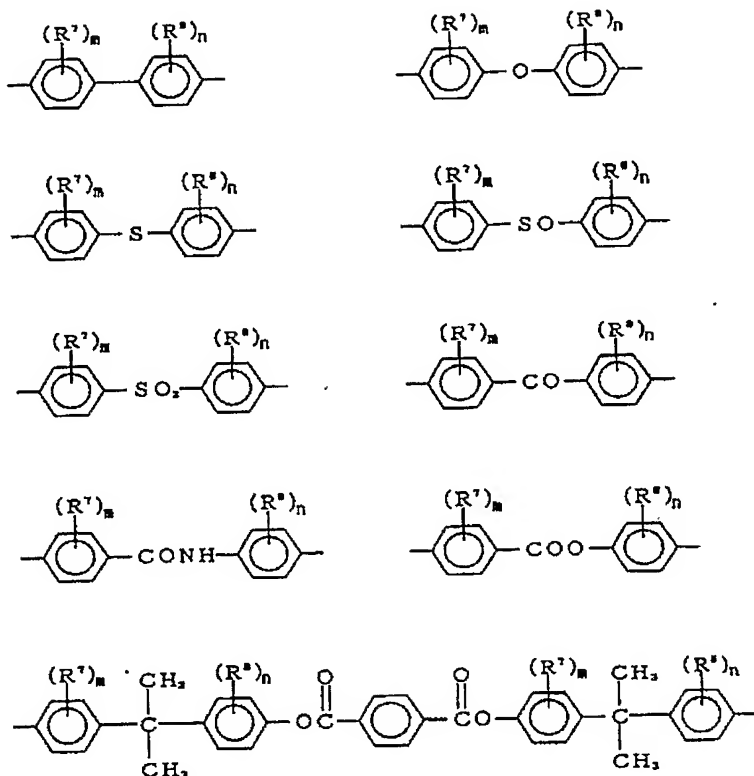


(式中、 Ar^1 及び Ar^2 は前述の通りで、 Z は単結合又は $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-COO-$ 、 $-CON(R^1)-$ などの2価の基を表す。ただし、 R^1 は前述のとおりである。)

このような2価の芳香族基 A_r としては、例えば、下記化3に示されるものが挙げられる。

【0045】

【化3】



【0046】

(式中、 R^7 、 R^8 、 m および n は、前述のとおりである。)

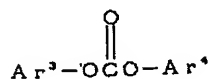
さらに、2価の芳香族基 Ar の具体例としては、置換または非置換のフェニレン、置換または非置換のナフチレン、置換または非置換のピリジレン等が挙げられる。

本発明の重合器または重合設備を用いて芳香族ポリカーボネートを製造する場合において使用される、芳香族ジヒドロキシ化合物は、単一種類でも2種類以上でもかまわない。芳香族ジヒドロキシ化合物の代表的な例としてはビスフェノールAが挙げられる。また、分岐構造を導入するための3価の芳香族トリヒドロキシ化合物を併用してもよい。本発明で用いられるビスフェノールAとして特に好ましいのは、塩素の含有量が1ppb以下のポリカーボネート用高純度品である。

本発明の重合器または重合設備を用いて芳香族ポリカーボネートを製造する場合において使用される、ジアリールカーボネートは、下記化4で表される。

【0047】

【化4】



【0048】

(式中、 Ar^3 、 Ar^4 はそれぞれ1価の芳香族基を表す。)

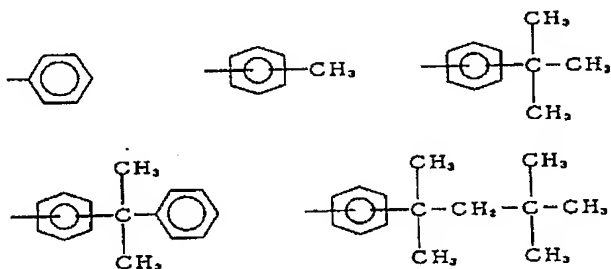
Ar^3 及び Ar^4 は、1価の炭素環式又は複素環式芳香族基を表すが、この Ar^3 、 Ar^4 において、1つ以上の水素原子が、反応に悪影響を及ぼさない他の置換基、例えば、ハロゲン原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、ビニル基、シアノ基、エステル基、アミド基、ニトロ基などによって置換されたものであっても良い。 Ar^3 、 Ar^4 は同じものであっても良いし、異なる

るものであっても良い。1 価の芳香族基 Ar^3 及び Ar^4 の代表例としては、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ピリジル基を挙げる事ができる。これらは、上述の 1 種以上の置換基で置換されたものでも良い。

好ましい Ar^3 及び Ar^4 としては、それぞれ例えば、下記化 5 に示されるものなどが挙げられる。

【0049】

【化 5】

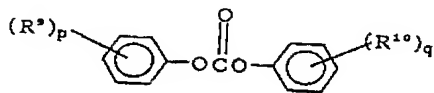


【0050】

ジアリールカーボネートの代表的な例としては、下記化 6 で示される置換又は非置換のジフェニルカーボネート類をあげることができる。

【0051】

【化 6】



【0052】

(式中、 R^9 及び R^{10} は、各々独立に水素原子、炭素数 1～10 を有するアルキル基、炭素数 1～10 を有するアルコキシ基、環構成炭素数 5～10 のシクロアルキル基又はフェニル基を示し、 p 及び q は 1～5 の整数で、 p が 2 以上の場合には、各 R^9 はそれぞれ異なるものであっても良いし、 q が 2 以上の場合には、各 R^{10} は、それぞれ異なるものであっても良い。)

このジアリールカーボネート類の中でも、非置換のジフェニルカーボネートや、ジトリルカーボネート、ジ-*tert*-ブチルフェニルカーボネートのような低級アルキル置換ジフェニルカーボネートなどの対称型ジアリールカーボネートが好ましいが、特にもっとも簡単な構造のジアリールカーボネートであるジフェニルカーボネートが好適である。これらのジアリールカーボネート類は単独で用いても良いし、2 種以上を組み合わせ用いても良い。

【0053】

本発明の重合器を用いて芳香族ポリカーボネートを製造する原料となるジフェニルカーボネートとして特に好ましいのは、エチレンオキシドと CO_2 を反応させて製造・精製されたエチレンカーボネートを、メタノールと反応させて製造・精製されたジメチルカーボネートと精製フェノールとを反応蒸留法によって製造され、精製されたものであり、アルカリ金属/アルカリ土類金属および塩素を含まない超高純度品である。

本発明の重合器または重合設備を用いて芳香族ポリカーボネートを製造する場合において使用される溶融プレポリマーは、前記の芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとから製造されるが、その使用割合(仕込み比率)は、用いられる芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートの種類や、重合温度その他の重合条件によって異なるが、ジアリールカーボネートは芳香族ジヒドロキシ化合物 1 モルに対して、通常 0.9

～2.5モル、好ましくは0.95～2.0モル、より好ましくは0.98～1.5モルの割合で用いられる。

芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとから製造された溶融状態のプレポリマー（溶融プレポリマー）とは、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートから製造される、目的とする重合度を有する芳香族ポリカーボネートより重合度の低い重合途中の溶融物を意味しており、もちろんオリゴマーであっても良い。重合原料として用いられるこのような溶融プレポリマーは、公知のいかなる方法によって得られたものでよい。

【0054】

芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートから芳香族ポリカーボネートを製造する反応は触媒を加えずに実施する事ができるが、重合速度を高めるため、必要に応じて触媒の存在下で行われる。触媒としては、この分野で用いられているものであれば特に制限はないが、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウムなどのアルカリ金属及びアルカリ土類金属の水酸化物類；水素化アルミニウムリチウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素テトラメチルアンモニウムなどのホウ素やアルミニウムの水素化物のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、第四級アンモニウム塩類；水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カルシウムなどのアルカリ金属及びアルカリ土類金属の水素化合物類；リチウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カルシウムメトキシドなどのアルカリ金属及びアルカリ土類金属のアルコキシド類；リチウムフェノキシド、ナトリウムフェノキシド、マグネシウムフェノキシド、 $\text{LiO}-\text{Ar}-\text{OLi}$ 、 $\text{NaO}-\text{Ar}-\text{ONa}$ （Arはアリール基）などのアルカリ金属及びアルカリ土類金属のアリーロキシド類；酢酸リチウム、酢酸カルシウム、安息香酸ナトリウムなどのアルカリ金属及びアルカリ土類金属の有機酸塩類；酸化亜鉛、酢酸亜鉛、亜鉛フェノキシドなどの亜鉛化合物類；酸化ホウ素、ホウ酸、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸トリメチル、ホウ酸トリブチル、ホウ酸トリフェニル、 $(\text{R}^1 \text{R}^2 \text{R}^3 \text{R}^4) \text{NB} (\text{R}^1 \text{R}^2 \text{R}^3 \text{R}^4)$ または $(\text{R}^1 \text{R}^2 \text{R}^3 \text{R}^4) \text{PB} (\text{R}^1 \text{R}^2 \text{R}^3 \text{R}^4)$ で表されるアンモニウムボレート類またはホスホニウムボレート類（ R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は前記化1の説明通りである。）などのホウ素の化合物類；酸化ケイ素、ケイ酸ナトリウム、テトラアルキルケイ素、テトラアリールケイ素、ジフェニル-エチル-エトキシケイ素などのケイ素の化合物類；酸化ゲルマニウム、四塩化ゲルマニウム、ゲルマニウムエトキシド、ゲルマニウムフェノキシドなどのゲルマニウムの化合物類；酸化スズ、ジアルキルスズオキシド、ジアルキルスズカルボキシレート、酢酸スズ、エチルスズトリブトキシドなどのアルコキシ基またはアリーロキシ基と結合したスズ化合物、有機スズ化合物などのスズの化合物類；酸化鉛、酢酸鉛、炭酸鉛、塩基性炭酸塩、鉛及び有機鉛のアルコキシドまたはアリーロキシドなどの鉛の化合物；第四級アンモニウム塩、第四級ホスホニウム塩、第四級アルソニウム塩などのオニウム化合物類；酸化アンチモン、酢酸アンチモンなどのアンチモンの化合物類；酢酸マンガン、炭酸マンガン、ホウ酸マンガンなどのマンガンの化合物類；酸化チタン、チタンのアルコキシドまたはアリーロキシドなどのチタンの化合物類；酢酸ジルコニウム、酸化ジルコニウム、ジルコニウムのアルコキシド又はアリーロキシド、ジルコニウムアセチルアセトンなどのジルコニウムの化合物類などの触媒を挙げる事ができる。

【0055】

触媒を用いる場合、これらの触媒は1種だけで用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。また、これらの触媒の使用量は、原料の芳香族ジヒドロキシ化合物に対して、通常 10^{-10} ～1質量%、好ましくは 10^{-9} ～ 10^{-1} 質量%、さらに好ましくは 10^{-8} ～ 10^{-2} 質量%の範囲で選ばれる。溶融エステル交換法の場合、使用した重合触媒は、製品の芳香族ポリカーボネート中に残存しているが、これらの重合触媒は通常ポリマー物性に悪影響を及ぼすものが多い。従って、触媒の使用量はできるだけ、下げることが好ましい。本発明の重合器、または重合設備は、重合を効率的に行えるので触媒の使用量を少なくできる。このことも高品質の芳香族ポリカーボネートを製造できる本発明の重合器、または重合設備の優れた特徴の1つである。

【0056】

本発明のガイド接触流下式重合器や配管の材質に特に制限はなく、通常ステンレススチール製、カーボンスチール製、ハステロイ製、ニッケル製、チタン製、クロム製、及びその他の合金製等の金属や、耐熱性の高いポリマー材料等の中から選ばれる。また、これらの材質の表面は、メッキ、ライニング、不働態処理、酸洗浄、フェノール洗浄等必要に応じて種々の処理がなされてもよい。好ましいのは、ステンレススチールやニッケル、ガラスライニング等であるが、特に好ましいのはステンレススチールである。なお、熔融プレポリマー、または芳香族ポリカーボネートの排出ポンプ8は通常、定量的に高粘度物質を排出できるギアポンプ類が用いられるのが好ましいが、これらのギアの材質はステンレススチールであってもよいし、他の特殊な金属であってもよい。

本発明の重合器、または重合設備で製造される芳香族ポリカーボネートは、下記化7で示される繰り返し単位を有する。

【0057】

【化7】



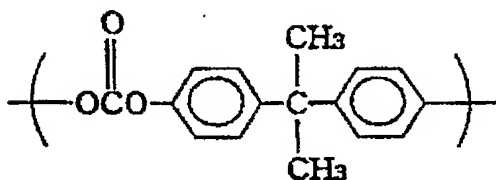
【0058】

(Arは前述と同じである。)

特に好ましいのは、全繰り返し単位中、下記化8で示される繰り返し単位が85モル%以上含まれる芳香族ポリカーボネートである。

【0059】

【化8】



【0060】

また、本発明の重合器、または重合設備で製造される芳香族ポリカーボネートの末端基は、通常ヒドロキシ基または、下記化9で示されるアリールカーボネート基からなっている。

【0061】

【化9】



【0062】

(Ar⁵は、前述のAr³、Ar⁴と同じである。)

ヒドロキシ基とアリールカーボネート基の比率に特に制限はないが、通常95:5~5:95の範囲であり、好ましくは90:10~10:90の範囲であり、さらに好ましく

は 80 : 20 ~ 20 : 80 の範囲である。特に好ましいのは、末端基中のフェニルカーボネート基の占める割合が 85 モル%以上の芳香族ポリカーボネートである。

本発明の重合器、または重合設備で製造される芳香族ポリカーボネートは、主鎖に対してエステル結合やエーテル結合等の異種結合を介して部分的に分岐したものであってもよい。該異種結合の量はカーボネート結合に対して、通常 0.005 ~ 2 モル%であり、好ましくは、0.01 ~ 1 モル%、であり、さらに好ましいのは、0.05 ~ 0.5 モル%である。このような量の異種結合は、他のポリマー物性を悪化させることなく、溶融成形時の流れ特性を向上させるので、精密成形に適しているし、比較的低温でも成形でき、性能の優れた成形物を製造することができる。成形サイクルを短縮することもでき成形時の省エネルギーにも貢献できる。

【0063】

本発明の重合器、または重合設備で製造される芳香族ポリカーボネート中には、不純物は殆ど含まれないが、アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属をそれらの金属元素として、0.001 ~ 1 ppm 含有する芳香族ポリカーボネートを製造することができる。好ましくは、この含有量が 0.005 ~ 0.5 ppm、より好ましくは、0.01 ~ 0.1 ppm である。このような金属元素が 1 ppm 以下、好ましくは、0.5 ppm 以下、より好ましくは、0.1 ppm である場合、製品芳香族ポリカーボネートの物性に影響を与えないので、本発明の重合器、または重合設備で芳香族ポリカーボネートは高品質である。

【0064】

本発明の重合器、または重合設備で製造される芳香族ポリカーボネートの中で特に好ましいのは、ハロゲンを含まない芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートを用いることにより製造されたものであって、ハロゲン含有量が通常、10 ppb 以下である。本発明の方法では、ハロゲン含有量が 5 ppb 以下のものも製造できるし、さらに好ましくはハロゲン含有量が 1 ppb 以下の芳香族ポリカーボネートを製造することができるので、非常に高品質の製品が得られることになる。

本発明の重合器は、請求項に記載の条件を満たし、且つそれに相応した機械的強度を有するものであれば、どのようなものでもよいし、芳香族ポリカーボネートの連続製造運転に必要な他のいかなる機能を有する装置・設備を付加したものであってもよい。また、本発明の重合設備は、本発明の重合器を複数結合したものであれば、どのようなものであってもよいし、重合以外の他のいかなる機能を有する装置・設備を付加したものであってもよい。

次に、実施例および参考例により本件発明を説明する。

【実施例】

【0065】

【実施例 1】

図 2 に示すようなガイド接触流下式重合器。この重合器の材質は、すべてステンレススチールである。排出ポンプ 8 はギアポンプである。この重合器は円筒形ケーシングとコーン部を有するものであって、 $L=1,000\text{ cm}$ 、 $h=900\text{ cm}$ 、 $D=500\text{ cm}$ 、 $d=40\text{ cm}$ 、 $C=155^\circ$ 、 $S=250\text{ m}^2$ 、であり、 $A=19.625\text{ m}^2$ 、 $A/B=156.25$ 、 $D/d=12.5$ 、 $L/D=2$ 、 $r=0.3\text{ cm}$ である。式 (1) から式 (10) を全て満足している。供給ゾーン 3 においては、供給口 1 から供給された溶融ポリマーが多孔板 2 により各ガイド 4 に均一に分配されるように配慮されている。重合器下部には不活性ガス供給口 9 が備えられており、上部には真空ベント口 6 が備えられている。重合器の外側はジャケット、または熱媒用加熱管が設置されており、熱媒で所定の温度に保持できるようにしてある。

【0066】

【参考例 1】

実施例 1 の重合器を用いて芳香族ポリカーボネートが製造された。ビスフェノール A とジフェニルカーボネート (対ビスフェノール A モル比 1.05) とから製造された 260

℃に保たれた芳香族ポリカーボネートの溶融プレポリマー（数平均分子量 M_1 は4,000）が、供給ポンプによって供給口1より供給ゾーン3に連続的に供給された。重合器内の多孔板2を通して重合反応ゾーンに連続的に供給された、溶融プレポリマーは、ガイド4に沿って流下しながら重合反応が進められた。重合反応ゾーンは真空ベント口6を通して80Paに保持されている。ガイド4の下部から重合器の底部11に入ってきた生成芳香族ポリカーボネートは、該底部での量が一定となるように排出ポンプ8によって排出口7から5.5トン/hの流量で連続的に抜き出された。

運転を開始してから50時間後に抜き出し口12から抜き出された芳香族ポリカーボネートの数平均分子量 M_n は10,500であり、良好なカラー（ b^* 値3.2）であった。また、引張伸度は98%であった。運転開始から、60時間後、100時間後、500時間後、1,000時間後、2,000時間後、3,000時間後、4,000時間後、5,000時間後に抜き出し口12から抜き出された芳香族ポリカーボネートの M_n は、それぞれ、10,500、10,550、10,500、10,550、10,500、10,550、10,500であり、安定であった。

このようにして製造された芳香族ポリカーボネートは、アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属化合物の含有量はこれらの金属元素に換算して、0.04～0.05ppmであり、塩素の含有量は1ppb以下であった。また、異種結合の含有量は0.12～0.15モル%であった。

【0067】

[実施例2]

図2に示すようなガイド接触流下式重合器2基を直列に配置した重合設備。装置を用いて芳香族ポリカーボネートの製造をおこなった。これらの重合器の材質は、すべてステンレススチールである。それぞれの重合器の排出ポンプ8はギアポンプである。ガイド接触流下式第1重合器は円筒形ケーシングとコーン部を有するものであって、 $L=950\text{ cm}$ 、 $h=850\text{ cm}$ 、 $D=400\text{ cm}$ 、 $d=20\text{ cm}$ 、 $C=150^\circ$ 、 $S=750\text{ m}^2$ 、 $A=12.56\text{ m}^2$ 、 $A/B=400$ 、 $D/d=20$ 、 $L/D=2.375$ 、 $r=0.3\text{ cm}$ である。式(1)から式(10)を全て満足している。ガイド接触流下式第2重合器は実施例1と同じものである。

【0068】

[参考例2]

ビスフェノールAとジフェニルカーボネート（対ビスフェノールAモル比1.06）とから製造された芳香族ポリカーボネートの溶融プレポリマー（数平均分子量 M_1 は2,500）が、供給ポンプによって第1重合器の供給口1より供給ゾーン3に連続的に供給された。第1重合器内の多孔板2を通して重合反応ゾーンに連続的に供給された、該溶融プレポリマーは、ガイド4に沿って流下しながら重合反応が進められた。第1重合器の重合反応ゾーンは真空ベント口6を通して800Paの圧力に保持されている。ガイド4の下部から重合器の底部11に入ってきた重合度の高められた芳香族ポリカーボネートの溶融プレポリマー（数平均分子量 M_n は5,500）は、該底部での量が一定となるように排出ポンプ8によって排出口7から一定の流量で連続的に抜き出された。この溶融プレポリマーが、供給ポンプによって第2重合器の供給口1より供給ゾーン3に連続的に供給された。第2重合器内の多孔板2を通して重合反応ゾーンに連続的に供給された、該溶融プレポリマーは、ガイド4に沿って流下しながら重合反応が進められた。第2重合器の重合反応ゾーンは真空ベント口6を通して50Paの圧力に保持されている。ガイド4の下部から第2重合器の底部11に入ってきた生成芳香族ポリカーボネートは、該底部での量が一定となるように排出ポンプ8によって排出口7から6トン/hの流量で連続的に抜き出された。

運転を開始してから50時間後に第2重合器の抜き出し口12から抜き出された芳香族ポリカーボネートの数平均分子量 M_n は11,500であり、良好なカラー（ b^* 値3.2）であった。また、引張伸度は99%であった。運転開始から、60時間後、100時間後、500時間後、1,000時間後、2,000時間後、3,000時間後、4,000時間後、5,000時間後に抜き出し口12から抜き出された芳香族ポリカーボネートの M_n は、それぞれ、11,500、11,550、11,500、11,550、11,500、11,550、11,500であり、安定であった。

00時間後、5,000時間後に抜き出し口12から抜き出された芳香族ポリカーボネートのMnは、それぞれ、11,500、11,550、11,500、11,550、11,500、11,500、11,550、11,500であり、安定であった。

このようにして製造された芳香族ポリカーボネートは、アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属化合物の含有量はこれらの金属元素に換算して、0.03から0.05 ppmであり、塩素の含有量は1ppb以下であった。また、異種結合の含有量は0.11～0.16モル%であった。

【産業上の利用可能性】

【0069】

本発明の重合器、または重合設備は、芳香族ジヒドロキシ化合物をジアリールカーボネートと反応させることによって得られる芳香族ポリカーボネートの溶融プレポリマーから、着色がなく機械的物性に優れた高品質の芳香族ポリカーボネートを、高い重合速度で、1時間当たり1トン以上50トン以下の工業的規模で製造することができるものであり、しかも、数1,000時間以上、たとえば5,000時間もの長期間、分子量のバラツキなく安定的に製造できるものであり、産業上の利用可能性は非常に高い。

【図面の簡単な説明】

【0070】

【図1】本発明の重合器の概略図である。

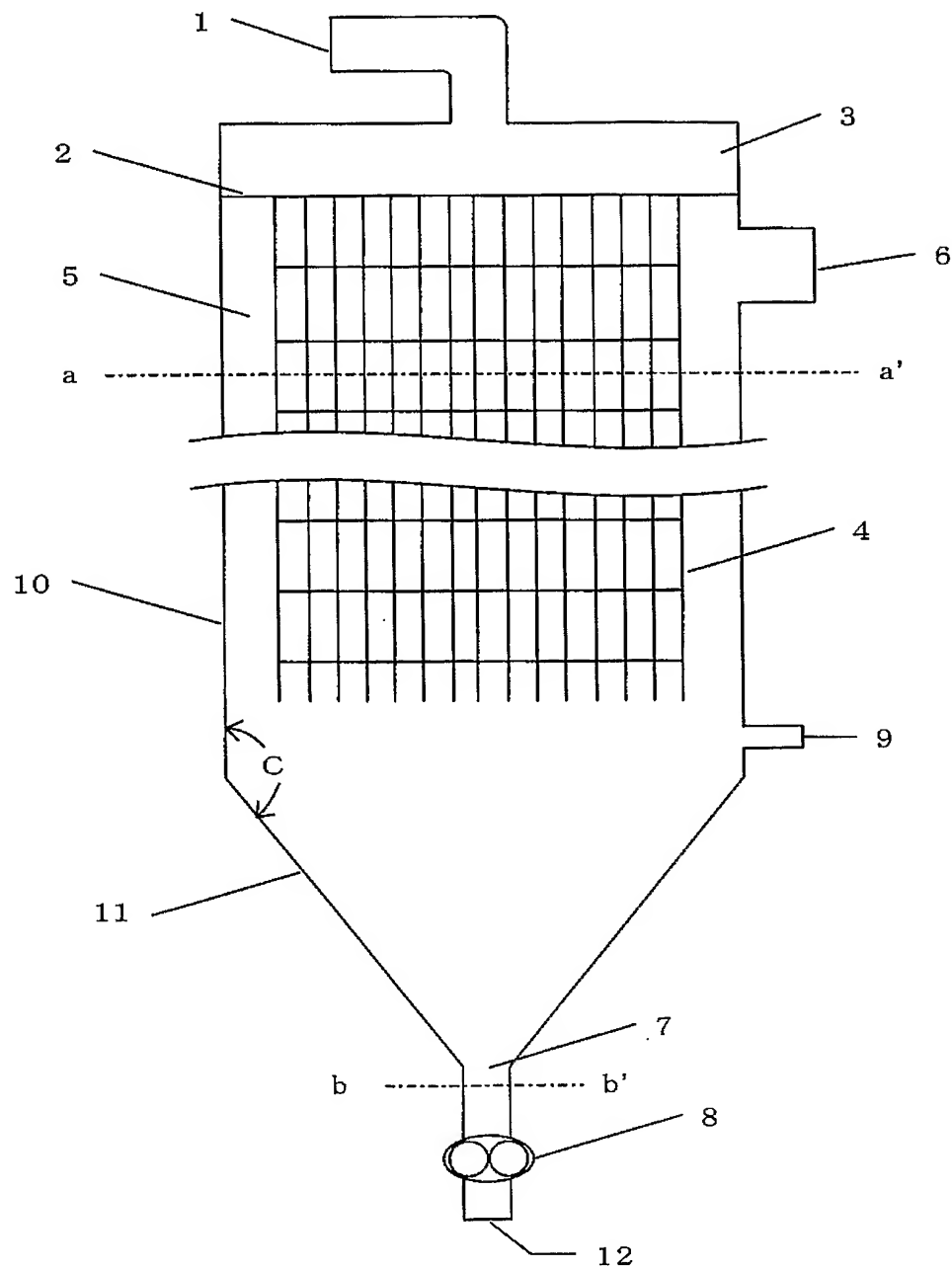
【図2】本発明の重合器の概略図である。

【符号の説明】

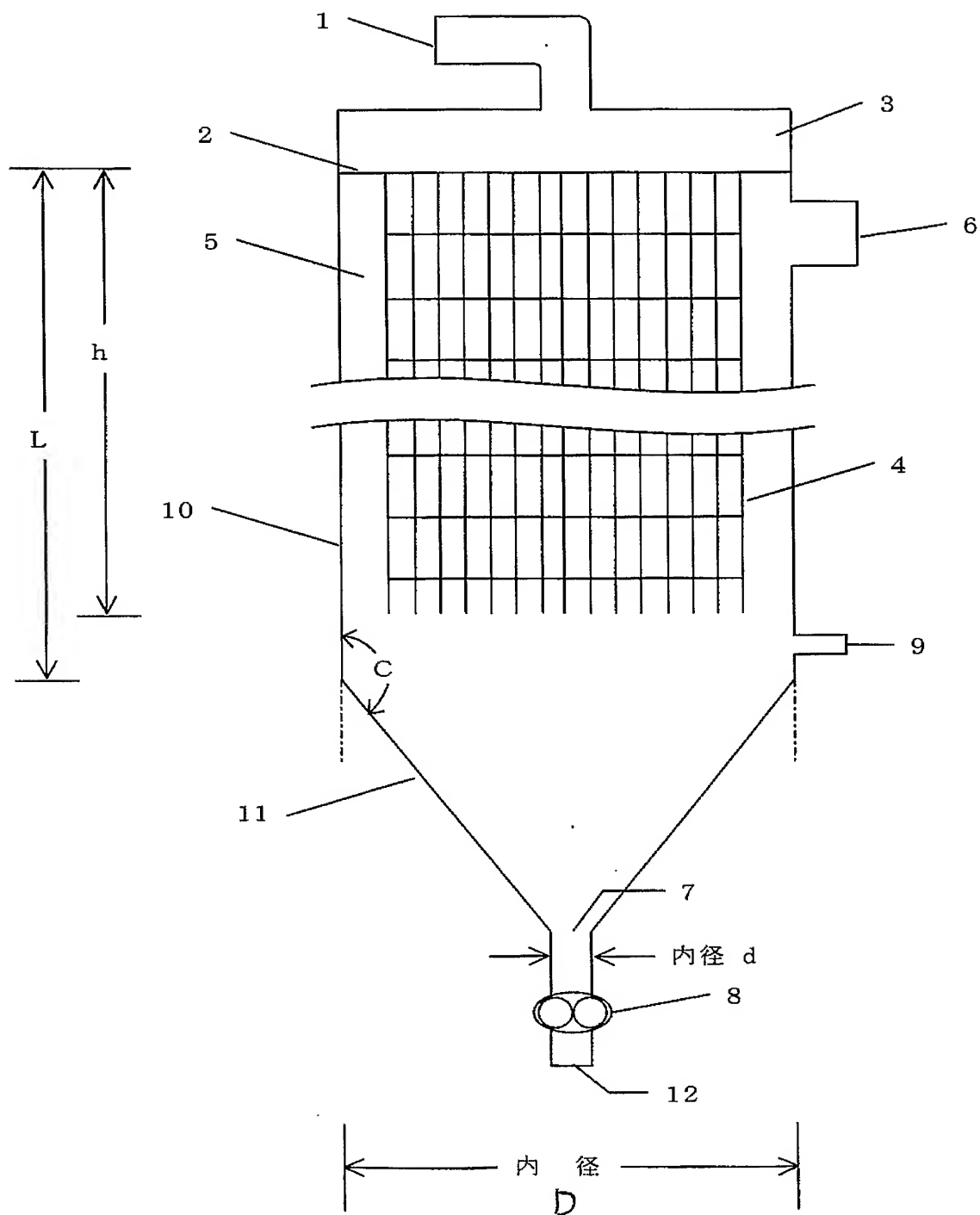
【0071】

- 1 溶融プレポリマー受給口
- 2 多孔板
- 3 溶融プレポリマー供給ゾーン
- 4 ガイド
- 5 重合反応ゾーン
- 6 真空ベント口
- 7 芳香族ポリカーボネート排出口
- 8 芳香族ポリカーボネート排出ポンプ
- 9 所望により使用される不活性ガス供給口
- 10 重合反応ゾーンのケーシング（上部）
- 11 重合反応ゾーンのケーシング（底部）
- 12 芳香族ポリカーボネートの抜き出し口

【書類名】 図面
【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 発明が解決しようとする課題は、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとから得られる芳香族ポリカーボネートの溶融プレポリマーから、溶融エステル交換法によって芳香族ポリカーボネートを製造するにあたり、着色がなく機械的物性に優れた高品質・高性能の芳香族ポリカーボネートを、1時間あたり1トン以上50トン以下の工業的規模で、長期間安定的に製造できる具体的な重合器および重合設備を提供することである。

【解決手段】 溶融プレポリマーをガイドに沿わせて流下させながら重合させるガイド接触流下式重合器において、その構造を特定のものにすること、および／またはその特定の構造を有するガイド接触流下式重合器複数からなる重合設備にすることによって、上記課題が解決できる。この特定の構造を有する重合器および重合設備は、着色がなく機械的物性に優れた高品質・高性能の芳香族ポリカーボネートを、1時間あたり1トン以上50トン以下の生産量でしかも、数1,000時間以上、たとえば5,000時間もの長期間、分子量のバラツキなどなく安定的に製造することができる。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 4 - 1 7 8 9 1 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 0 3 0 4 6 3 1 4]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 8 月 2 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区有楽町一丁目 1 番 2 号

氏 名

旭化成ケミカルズ株式会社